



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Shin HASEGAWA, et al.

GAU:

SERIAL NO: 10/694,043

EXAMINER:

FILED: October 28, 2003

FOR: INKJET INK, INK CARTRIDGE CONTAINING THE INKJET INK, INKJET RECORDING APPARATUS USING THE INKJET INK, INKJET RECORDING METHOD USING THE INKJET INK, AND IMAGE FORMED BY THE INKJET RECORDING METHOD

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
Application No. Date Filed

- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2002-314779	October 29, 2002
JAPAN	2003-031668	February 7, 2003
JAPAN	2003-153739	May 30, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
☐ are submitted herewith
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Frederick D. Vastine
Registration No. 27,013

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 0 月 2 9 日

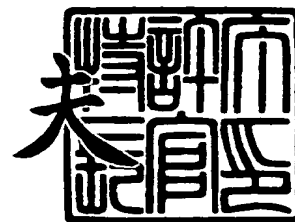
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 1 4 7 7 9
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 1 4 7 7 9]

出 願 人
Applicant(s): 株式会社リコー

2 0 0 3 年 1 0 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 0206430

【提出日】 平成14年10月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00

【発明の名称】 インクジェット用インク

【請求項の数】 17

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 長谷川 慎

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 谷口 圭司

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 羽切 稔

【特許出願人】

 【識別番号】 000006747

 【氏名又は名称】 株式会社リコー

 【代表者】 桜井 正光

【代理人】

 【識別番号】 100105681

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 武井 秀彦

【手数料の表示】

 【納付方法】 予納

 【予納台帳番号】 039653

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808993

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット用インク

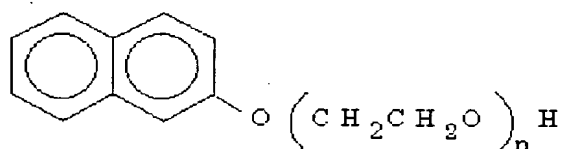
【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも水、水溶性有機溶剤、顔料及び分散剤を含み、顔料粒子の平均粒子径（D50）が100nm以下で、該顔料粒子の粒度分布における粒子径標準偏差が平均粒子径の1/2以下であることを特徴とするインクジェット用インク。

【請求項2】 前記分散剤の重量基準が顔料1に対し0.3以上2以下であることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット用インク。

【請求項3】 前記分散剤として下記一般式（1）で示される化合物の少なくとも一種を使用することを特徴とする請求項1又は2に記載のインクジェット用インク。

【化1】



一般式（1）

（nは20以上100以下の整数を表わす。）

【請求項4】 前記分散剤がPOE（n=40）βナフチルエーテルであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のインクジェット用インク。

【請求項5】 エマルジョン粒子をさらに含んでなることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のインクジェット用インク。

【請求項6】 前記エマルジョン粒子がウレタンであることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のインクジェット用インク。

【請求項7】 前記エマルジョン粒子の平均粒径が50nm以下であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のインクジェット用インク。

【請求項8】 前記エマルジョン粒子の含有量が1重量%以上、20重量%以下であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載のインクジェット用インク。

【請求項9】 前記顔料の含有量が1重量%以上、20重量%以下であるこ

とを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載のインクジェット用インク。

【請求項 10】 前記水溶性有機溶剤の含有量が 10 重量%以上、50 重量%以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載のインクジェット用インク。

【請求項 11】 当該インクの表面張力が 20 mN/m 以上、50 mN/m 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載のインクジェット用インク。

【請求項 12】 当該インクの粘度が 10 mPa・s 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載のインクジェット用インク。

【請求項 13】 請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載のインクジェット用インクを収容したことを特徴とするインクカートリッジ。

【請求項 14】 請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載のインクジェット用インクを吐出させて記録を行なう方式のヘッドを備えたことを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項 15】 請求項 14 に記載のインクジェット記録装置を用いて印字することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 16】 請求項 15 に記載の画像形成方法で印字されたことを特徴とする画像形成物。

【請求項 17】 画像支持体が紙であることを特徴とする請求項 16 に記載の画像形成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、画像の彩度（色調の鮮明性）に優れたインクジェット用インク、該インクを収容したインクカートリッジ、該インクを吐出させて記録を行なうインクジェット記録装置、該記録装置による画像形成方法および、該方法で作成された画像形成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

インクジェット記録方式は、他の記録方式に比べてプロセスが簡単であるためフルカラー化が容易であり、簡略な構成の装置であっても高解像度の画像が得られる利点がある。インクジェット用インクとしては各種の水溶性染料を水、又は水と有機溶剤との混合液に溶解させた染料系インクが使用されているが、染料系インクは色調の鮮明性は優れているものの耐光性に劣る欠点があった。一方、カーボンブラックや各種の有機顔料を分散させた顔料系インクは染料系インクと比較して耐光性に優れるため盛んに研究されている。

【0003】

有機顔料やカーボンブラックを用いたインクでは、有機顔料やカーボンブラックを分散剤の助けを借りて機械的に粉碎・分散する方法が採られているが、有機顔料やカーボンブラックを非常に微細にし、かつ安定に媒体に分散しなければ良好な透明度、精細度および発色性が得られないばかりか、さらにインクジェット用インクにおいてはノズルの目詰まりの原因となる。しかしながら一般的に、顔料の機械的粉碎・分散による微粒化程度には実務上限界がある上に、微粒化した顔料インクは二次凝集、保存安定性などの問題が生じやすい。

【0004】

ノズルの目詰まりや色域を改善するには顔料の平均粒径を小さくする必要があるが、現在多く用いられているスチレン-アクリル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体（例えば、特許文献1参照。）、ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物（例えば、特許文献2参照。）等の高分子分散剤を用いたインク、ポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル（例えば、特許文献3参照。）、ポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル硫酸塩（例えば、特許文献4参照。）、ポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテルリン酸塩（例えば、特許文献5参照。）等の界面活性剤を用いたインクのいずれにおいても顔料の平均粒径が大きく、色調の鮮明性、吐出安定性や液安定性に劣るものであった。

【0005】

従来、インクジェット方式による画像出力装置に対してはイエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）の3色に更にブラック（K）を加えた4色を用いて

混色でカラー画像の再現処理を行なってきた。しかしながら、上記のようなイエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）、ブラック（K）の4色による混色では色再現範囲に限界があった。特にそれぞれの2次色であるレッド（R）、グリーン（G）、ブルー（B）の彩度の高い色再現は、Y、M、C、Kの混色で表現することになり、彩度が充分ではなく色再現性に難があった。

【0006】

こうした欠点を補う目的で、Y、M、C、Kインクの他にR、B、Gインクの7色インクで画像形成し、2次色の色再現性の向上と2次色のインク混色による色にじみの改善を行なっている（例えば、特許文献6、7参照。）。しかし、7色のインクあるいはそれ以上に色を増やして用いることは、同時にヘッドの数を増加させ、画像出力装置のコストアップ、サイズアップやヘッドのメンテナンス負荷の増加などという問題を引き起こすことになる。さらに画像信号を出力信号に変換する画像処理に負荷が大きくなる。こうした負荷は、記録速度の低下にもつながり好ましいことではない。

【0007】

インクの着色剤として顔料を用いたときは、染料を用いたときに比べ、印刷部の明度、彩度が低く、一般的には色再現性に劣る。特に問題となるのは前述した2次色のところであり、明度、彩度が大きく低下してしまう。この様な顔料インクでの問題を改善しようとして、Y、M、C、K顔料インクとグリーン（G）顔料インクおよびオレンジ（O r）顔料インクを用いた技術が開示されている（例えば、特許文献8参照。）。しかし、色再現性、特に赤色の再現性に関して充分とはいえない。

【0008】

また、インクジェット記録用インクに好適に使用し得る微粒子径顔料分散液を短時間で効率的に作成できる分散剤と添加剤を特定し併用することが提案されている（例えば、特許文献9参照。）。しかし、粒子径が100～200nmレベルの話であり、画像の彩度（色調の鮮明性）、吐出安定性に優れた顔料インクを提供するためには、粒子径を10～50nmまでにする必要がある。今までの分散体は粘度等の問題で、10～50nmまでの分散は困難とされていた。

このように、顔料の機械的粉碎・分散による微粒化程度には一般的に、実務上限界がある上に、粒径とは一般的に各種サイズの粒子の平均粒径を意味し、したがって、好ましくない平均粒径以上の巨大サイズ粒子をも一般的に含んでいるが、この巨大サイズ粒子が高含有率である場合にはあまり好ましくない。加えて、機械的粉碎・分散により微粒化された顔料粒子は、摩砕操作により新たに生成した壁断面等により、比表面積が増大しかつ表面の活性化がもたらされるので、二次凝集、保存安定性などの問題を生じ易く、而して、画像の彩度（色調の鮮明性）、吐出安定性に優れ、かつ、好な保存安定性を有する顔料インクは従来なかった。

【 0 0 0 9 】**【特許文献 1】**

特開昭 5 6 - 1 4 7 8 6 3 号公報

【特許文献 2】

特開昭 6 1 - 0 8 3 2 6 7 号公報

【特許文献 3】

特開平 5 - 1 0 5 8 3 7 号公報

【特許文献 4】

特開平 1 0 - 1 6 8 3 6 7 号公報

【特許文献 5】

特開平 1 0 - 8 8 0 5 0 号公報

【特許文献 6】

特開平 8 - 2 4 4 2 5 4 号公報

【特許文献 7】

特開平 1 0 - 4 4 4 7 3 号公報

【特許文献 8】

WO 9 9 / 0 5 2 3 0 号公報

【特許文献 9】

特開 2 0 0 1 - 1 9 2 5 8 3 号公報

【 0 0 1 0 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたもので、画像の彩度（色調の鮮明性）、吐出安定性に優れ、かつ保存安定性に優れた顔料系のインクジェット用インク（インクジェット用インク組成物）を提供することである。

【0011】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは鋭意検討した結果、インクジェット用インクを特定の物性状態のものとし、また、特定のエマルジョンを配合することにより、画像の彩度（色調の鮮明性）、吐出安定性に優れ、かつ保存安定性に優れた顔料系のインクジェット用インクが得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0012】

即ち、本発明は以下の（１）～（１７）である。

（１）「少なくとも水、水溶性有機溶剤、顔料及び分散剤を含み、顔料粒子の平均粒子径（ D_{50} ）が 100 nm 以下で、該顔料粒子の粒度分布における粒子径標準偏差が平均粒子径の $1/2$ 以下であることを特徴とするインクジェット用インク」

前記第（１）項によれば、顔料粒子の平均粒子径（ D_{50} ）が 100 nm 以下で、該顔料粒子の粒度分布における粒子径標準偏差が平均粒子径の $1/2$ 以下であるため、形成画像の彩度が向上し、鮮明な画像形成が可能なインクジェット記録用インクが提供される。

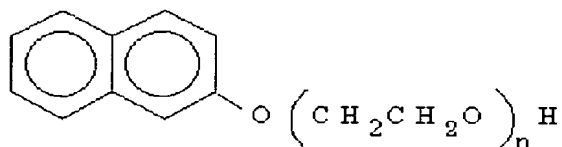
（２）「前記分散剤の重量基準が顔料１に対し 0.3 以上 2 以下であることを特徴とする前記第（１）項に記載のインクジェット用インク」

前記第（２）項によれば、分散剤の重量基準が顔料１に対し 0.3 以上 2 以下であるため、形成画像の彩度が向上し、鮮明な画像形成が可能なインクジェット記録用インクが提供される。

（３）「前記分散剤として下記一般式（１）で示される化合物の少なくとも一種を使用することを特徴とする前記第（１）項又は第（２）項に記載のインクジェット用インク；

【0013】

【化2】



一般式 (1)

(nは20以上100以下の整数を表わす。)

前記第(3)項によれば、分散剤として上記一般式(1)で示される化合物の、少なくとも一種を使用することで形成画像の彩度が向上し、鮮明な画像形成が可能なインクジェット記録用インクが提供される。

(4) 「前記分散剤がPOE (n=40) βナフチルエーテルであることを特徴とする前記第(1)項乃至第(3)項のいずれかに記載のインクジェット用インク」

前記第(4)項によれば、分散剤がPOE (n=40) βナフチルエーテルであることで形成画像の彩度が向上し、鮮明な画像形成が可能なインクジェット記録用インクが提供される。

(5) 「エマルジョン粒子をさらに含んでなることを特徴とする前記第(1)項乃至第(4)項のいずれかに記載のインクジェット用インク」

前記第(5)項によれば、エマルジョン粒子をさらに含むことで形成画像の彩度が向上し、鮮明な画像形成が可能なインクジェット記録用インクが提供される。

(6) 「前記エマルジョン粒子がウレタンであることを特徴とする前記第(1)項乃至第(5)項のいずれかに記載のインクジェット用インク」

前記第(6)項によれば、エマルジョン粒子がウレタンであることで形成画像の彩度が向上し、鮮明な画像形成が可能なインクジェット記録用インクが提供される。

(7) 「前記エマルジョン粒子の平均粒径が50 nm以下であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(6)項のいずれかに記載のインクジェット用インク」

前記第(7)項によれば、エマルジョン粒子の平均粒径が50 nm以下であるため、形成画像の彩度が向上し、鮮明な画像形成が可能なインクジェット記録用インクが提供される。

(8) 「前記エマルジョン粒子の含有量が1重量%以上、20重量%以下であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(7)項のいずれかに記載のインクジェット用インク」

前記第(8)項によれば、エマルジョン粒子の含有量が1重量%以上、20重量%以下であるため、形成画像の彩度が向上し、鮮明な画像形成が可能なインクジェット記録用インクが提供される。

(9) 「前記顔料の含有量が1重量%以上、20重量%以下であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(8)項のいずれかに記載のインクジェット用インク」

前記第(9)項によれば、顔料の含有量が1重量%以上、20重量%以下であるため、形成画像の彩度が向上し、鮮明な画像形成が可能なインクジェット記録用インクが提供される。

(10) 「前記水溶性有機溶剤の含有量が10重量%以上、50重量%以下であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(9)項のいずれかに記載のインクジェット用インク」

前記第(10)項によれば、水溶性有機溶剤の含有量が25重量%以上、50重量%以下であるため、形成画像の彩度が向上し、鮮明な画像形成が可能なインクジェット記録用インクが提供される。

(11) 「当該インクの表面張力が20 mN/m以上、50 mN/m以下であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(10)項のいずれかに記載のインクジェット用インク」

前記第(11)項によれば、当該インクの表面張力が20 mN/m以上、50 mN/m以下であるため、形成画像の彩度が向上し、鮮明な画像形成が可能なインクジェット記録用インクが提供される。

(12) 「当該インクの粘度が10 mPa・s以下であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(11)項のいずれかに記載のインクジェット用インク」

前記第(12)項によれば、当該インクの粘度が10 mPa・s以下であるため、形成画像の彩度が向上し、鮮明な画像形成が可能なインクジェット記録用インクが提供される。

(13) 「前記第(1)項乃至第(12)項のいずれかに記載のインクジェット用インクを収容したことを特徴とするインクカートリッジ」

(14) 「前記第(1)項乃至第(12)項のいずれかに記載のインクジェット用インクを吐出させて記録を行なう方式のヘッドを備えたことを特徴とするインクジェット記録装置」

(15) 「前記第(14)項に記載のインクジェット記録装置を用いて印字することを特徴とする画像形成方法」

(16) 「前記第(15)項に記載の画像形成方法で印字されたことを特徴とする画像形成物」

(17) 「画像支持体が紙であることを特徴とする前記第(16)項に記載の画像形成物」

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を更に詳しく説明する。

本発明のインクジェット用インク（インクジェット記録用インク組成物）は、少なくとも水、水溶性有機溶剤、顔料及び分散剤を含み、顔料粒子の平均粒子径（ D_{50} ）が100 nm以下で、該顔料粒子の粒度分布における粒子径標準偏差が平均粒子径の1/2以下であることを特徴とするものである。

顔料粒子の平均粒子径（ D_{50} ）が100 nm以下で、該顔料粒子の粒度分布における粒子径標準偏差が平均粒子径の1/2以下の範囲が好ましいのは、顔料粒子のバラツキなく特定の粒径にそろえることで印字画像部の顔料粒子の乱反射を防ぎ、かつ濃度均一な印字画像を提供できるからである。一方、顔料粒子の平均粒子径が100 nm以上、粒子径標準偏差が平均粒子径の1/2以上となると印字画像部の顔料粒子が乱反射を起こし、画像彩度の低下かつ濃度不均一となる。

【0015】

また、上記顔料粒子の平均粒子径（ D_{50} ）が50 nm以下で、該顔料粒子の粒度分布における粒子径標準偏差が平均粒子径の1/4以下が更に好ましい。その理由は、より印字画像部の顔料粒子の乱反射を防ぐ効果があることに基づく。

本発明においては、更に顔料系インクの保存安定性が改善される。その理由は定かではないが、後程示される実施例から明らかなように、分散の使用量が重量基準で顔料1に対して0.3以上2以下である場合に、その効果が顕著になり、また、特に、上記一般式(1)で表わされる分散剤を用いた場合にその効果がよりになる。

なお、本発明における平均粒径は、日機装(株)製の粒度分析計UPA150の測定値D50、粒子径標準偏差は、日機装(株)製の粒度分析計UPA150の測定値sdである。

【0016】

本発明に用いる顔料としては、ブラック顔料としてはファーネス法あるいはチャンネル法で製造されたカーボンブラック等が挙げられる。

イエロー顔料としては、ピグメントイエロー1、ピグメントイエロー2、ピグメントイエロー3、ピグメントイエロー12、ピグメントイエロー13、ピグメントイエロー14、ピグメントイエロー16、ピグメントイエロー17、ピグメントイエロー73、ピグメントイエロー74、ピグメントイエロー75、ピグメントイエロー83、ピグメントイエロー93、ピグメントイエロー95、ピグメントイエロー97、ピグメントイエロー98、ピグメントイエロー114、ピグメントイエロー120、ピグメントイエロー128、ピグメントイエロー129、ピグメントイエロー138、ピグメントイエロー150、ピグメントイエロー151、ピグメントイエロー154、ピグメントイエロー155、ピグメントイエロー174、ピグメントイエロー180等が挙げられる。

【0017】

マゼンタ顔料としては、ピグメントレッド5、ピグメントレッド7、ピグメントレッド12、ピグメントレッド48(Ca)、ピグメントレッド48(Mn)、ピグメントレッド57(Ca)、ピグメントレッド57:1、ピグメントレッド112、ピグメントレッド122、ピグメントレッド123、ピグメントレッド168、ピグメントレッド176、ピグメントレッド184、ピグメントレッド185、ピグメントレッド202、ピグメントバイオレット19等が挙げられる。

【0018】

シアン顔料としては、ピグメントブルー1、ピグメントブルー2、ピグメントブルー3、ピグメントブルー15、ピグメントブルー15:3、ピグメントブルー15:4、ピグメントブルー16、ピグメントブルー22、ピグメントブルー60、ピグメントブルー63、ピグメントブルー66、バットブルー4、バットブルー60等が挙げられる。

なお、イエロー顔料としてピグメントイエロー138、マゼンタ顔料としてピグメントレッド122、シアン顔料としてピグメントブルー15を用いることにより、色調、耐光性が優れ、バランスのとれたインクを得ることができる。

【0019】

本発明のインクジェット用インクの顔料に対する分散剤の重量基準は、顔料1に対し0.3以上2以下が好ましく、より好ましくは0.5~2である。0.5~2の範囲にすることにより平均粒径の小さく、また、粒度分布における標準偏差の小さいインク液を提供でき、また2以下であれば分散剤の界面活性効果が得られ、高彩度の画像が形成される。

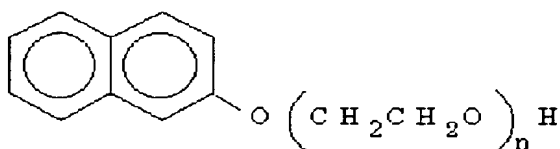
顔料に対する分散剤は0.3未満では平均粒径が大きく、また、粒度分布における標準偏差の大きいインク液のため満足な彩度が得られない。2より大きいとインクの粘度が高すぎてインクジェット方式での印字が困難になる傾向がある。

【0020】

本発明のインクジェット用インクの分散剤はいかなるものでも良いが、下記一般式(1)にすることにより、平均粒径が小さく、また、粒度分布における標準偏差の小さいインクジェット用インクを得ることができる。

【0021】

【化3】



一般式(1)

(nは20以上100以下の整数を表わす。)

【0022】

前記一般式(1)で示される分散剤で、 n は好ましくは20以上100以下、より好ましくは30以上50以下である。 n が20未満では分散安定性が低下する傾向があり、平均粒径が大きく、また、粒度分布における標準偏差の大きいインク液のため満足な彩度が得られない。また、 n が100より大きいとインクの粘度が高くなり、インクジェット方式での印字が困難になる傾向がある。POE($n=40$) β ナフチルエーテルが更に好ましい。

【0023】

本発明のインクジェット用インクにエマルジョン粒子が含まれることが好ましい。エマルジョン粒子を添加することで、印字画像部の顔料粒子の乱反射を防ぎ、かつ濃度均一な印字画像を提供できるからである。

本発明のエマルジョンの粒子とは、連続相が水であり、分散相が次のような成分であるエマルジョン粒子を言う。

【0024】

分散相の成分としては、アクリル系、酢酸ビニル系、スチレン-ブタジエン系、塩化ビニル系、アクリル-スチレン系、ブタジエン系、スチレン系、架橋アクリル、架橋スチレン系、ベンゾグアナミン、フェノール、シリコン、エポキシ、ウレタン系、パラフィン系、フッ素系等が挙げられる。このうち、ウレタン系が形成画像の彩度向上、インクジェット用インクに含有させた際のインク分散安定性の点で特に好ましく用いられる。

本発明のエマルジョン粒子の平均粒径は50 nm以下であることが好ましく、より好ましくは40 nm以下である。エマルジョン粒子の平均粒径が50 nmを超えると、インクジェット用インク含有させた際の透明性、彩度の低下を招き、印字画像部のエマルジョン粒子が乱反射を起こし、画像彩度が低下かつ濃度不均一となる。

【0025】

本発明のエマルジョン粒子の含有量が1重量%以上、20重量%以下であることが好ましく、より好ましくは5重量%以上、10重量%以下である。エマルジョン粒子の含有量が1重量%未満であると、エマルジョン粒子の乱反射防止効果が不十分であり、20重量%より多いと、インクの粘度が高すぎてインクジェッ

ト方式での印字が困難になる傾向がある。

【0026】

本発明の顔料の含有量が1重量%以上、20重量%以下であることが好ましく、より好ましくは5重量%以上、10重量%以下である。顔料の含有量が1重量%未満であると、印字した際の着色力が不十分であり、20重量%より多いと、インクの粘度が高すぎてインクジェット方式での印字が困難になる傾向がある。

【0027】

本発明の水溶性有機溶剤の含有量が10重量%以上、50重量%以下であることが好ましく、より好ましくは20重量%以上、40重量%以下である。水溶性有機溶剤の含有量が10重量%未満であると、水溶性有機溶剤の乱反射防止効果が不十分であり、50重量%より多いと、インクの粘度が高すぎてインクジェット方式での印字が困難になる傾向がある。本発明で言う水溶性有機溶剤とは沸点が180℃以上のものである。

【0028】

該水溶性有機溶剤がインクジェット記録用インク中に含有されていると、インク組成物の保水と湿潤性を確保することができ、その結果、インクジェット記録用インクを長期間保存しても顔料の凝集や粘度の上昇がなく、優れた保存安定性を実現できる。また、インクジェットプリンターのノズル先端等で開放状態に放置されても、乾燥物の流動性を長時間維持するインクジェット記録用インクが実現できる。更に印字中もしくは印字中断後の再起動時にノズルの目詰まりが発生することもなく、高い吐出安定性が得られる。

【0029】

本発明において用いられる水溶性有機溶剤としては以下のものが例示されるが、これらに限定されるものではない。

例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、エチル-1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 3-ブタントリオール、ペトリオール等の多価アルコール類

、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールアルキルエーテル類、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル等の多価アルコールアリールエーテル類；2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン、 ϵ -カプロラクタム、 γ -ブチロラクトン等の含窒素複素環化合物；ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアミン類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、チオジエタノール等の含硫黄化合物類、プロピレンカーボネート、炭酸エチレン等である。これらの水溶性有機溶媒は、単独又は2種類以上混合して使用することができる。

前記水溶性有機溶剤の中でも、特にジエチレングリコール、トリエチレングリコール及び／またはグリセリンを含むことがインクの乾燥による目詰まりすなわち水分蒸発による噴射特性不良の防止、及び本発明の形成画像の彩度を向上する上で優れた効果が得られる。

【0030】

本発明のインクジェット用インクの表面張力は20 mN/m以上、50 mN/m以下が好ましく、より好ましくは25 mN/m以上、45 mN/m以下である。

インクジェット用インクの表面張力が20 mN/m未満か、あるいは50 mN/mより大きいとインクと紙表面との濡れ性、紙への浸透速度が劣るばかりでなく、形成画像の彩度が劣り、鮮明な画像形成が得られなくなる。なお、本発明におけるインクジェット用インクの表面張力は、23℃、55%RHの環境において、KRUSS K-10ST型で測定した値を示す。

【0031】

本発明のインクジェット用インクの粘度が $10\text{ mpa}\cdot\text{s}$ より大きいと、吐出エネルギーの弱いインクジェットプリンターの印字が困難になる傾向がある。本発明におけるインクジェット記録用インクの粘度は、 23°C 、 $55\% \text{RH}$ の環境において、東機産業製 RE-80L型で測定した値を示す。

【0032】

本発明のインクジェット記録用インクを収容したインクカートリッジを形成することができ、該インクカートリッジを収容したインクジェット装置で該インクに記録信号に応じてオリフィスから吐出させ、被記録材に画像形成を行ない、画像形成物を得ることができる。

なお、本発明のインクジェット記録用インクを用いて印字する手段としては、連続噴射型あるいはオンデマンド型の記録ヘッドを有する前記のインクジェット方式のプリンター（インクジェットプリンター）による印刷方式が挙げられる。なお、オンデマンド型としては、例えば、ピエゾ方式、サーマルインクジェット方式、静電方式等が例示される。

これらインクカートリッジの形成、インクジェット装置の形成、画像形成方法は、例えば特開2000-198958号公報に記載されたもの等、当技術分野に関する公知技術を適宜採用することができる。

【0033】

また、本発明において、記録媒体は紙などのインク組成物に対して吸収性を有するもの、インク組成物に対して実質的に非吸収性のもののいずれであっても好適に用いられる。本発明によるインクジェット記録方法が適用可能な記録媒体の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリサルフォン、ABS樹脂、ポリ塩化ビニル等を基材とするプラスチックシート、黄銅、鉄、アルミニウム、SUS、銅等の金属表面または非金属の基材に蒸着等の手法により金属コーティング処理をした記録媒体、紙を基材として撥水处理などがなされた記録媒体、無機質の材料を高温で焼成した、いわゆるセラミックス材料からなる記録媒体などが挙げられる。このうち、紙が経済性の点と画像の自然さの点で最も好ましい。

【0034】

【発明の実施の形態】

以下、実施例に基づき本発明をより詳細に説明するが、本発明は本実施例に限定されないものである。なお、実施例中の部数は重量部を表わすものである。

下記表1の実施例1～5、比較例1～14、参考例1～2の処方によりインクジェット用インクを調整し、1時間攪拌後、孔径0.8 μ mのメンブランフィルターでろ過し、本発明のインクジェット記録用インク(a)～(u)を得た。

なお、表中グリセリンはG l y、ジエチレングリコールはD E G、ポリオキシエチレン(3)アルキル(C 1 3)エーテル酢酸ナトリウムはE C T D、プロキセルL V (S) 20%溶液(防腐剤)はL Vと略す。

【0035】

【表 1】

実施例・ 比較例/ インク種	水溶性 顔料種別, 添加量	Gly 添加量	DEG 添加量	ECTD 添加量	LV 添加量	分散剤 種別 比率	エマルジョン 種別, 添加量	蒸留水 添加量
実施例 1(a)	α , 2 部	10 部	30 部	2 部	0.2 部	②, 0.75	—	残量
実施例 2(b)	γ , 5 部	7 部	21 部	2 部	0.2 部	②, 0.50	—	残量
実施例 3(c)	δ , 7 部	5 部	15 部	1 部	0.2 部	②, 1.50	—	残量
実施例 4(d)	β , 12 部	3 部	9 部	1 部	0.2 部	②, 0.75	C, 3 部	残量
実施例 5(e)	α , 2 部	10 部	30 部	2 部	0.2 部	②, 0.75	D, 10 部	残量
比較例 1(f)	α , 2 部	10 部	30 部	2 部	0.2 部	—	—	残量
比較例 2(g)	γ , 5 部	7 部	21 部	2 部	0.2 部	②, 0.20	—	残量
比較例 3(h)	δ , 7 部	5 部	15 部	1 部	0.2 部	②, 2.50	—	残量
比較例 4(i)	α , 2 部	10 部	30 部	2 部	0.2 部	①, 0.75	—	残量
比較例 5(j)	γ , 5 部	7 部	21 部	2 部	0.2 部	③, 0.50	—	残量
比較例 6(k)	γ , 5 部	7 部	21 部	2 部	0.2 部	④, 0.50	—	残量
比較例 7(l)	δ , 7 部	5 部	15 部	1 部	0.2 部	②, 1.50	A, 5 部	残量
比較例 8(m)	α , 2 部	10 部	30 部	2 部	0.2 部	②, 0.75	B, 12 部	残量
比較例 9(n)	β , 12 部	3 部	9 部	1 部	0.2 部	②, 0.75	C, 0.5 部	残量
比較例 10(o)	α , 2 部	10 部	30 部	2 部	0.2 部	②, 0.75	D, 25 部	残量
比較例 11(p)	α , 0.5 部	10 部	30 部	2 部	0.2 部	②, 0.75	D, 10 部	残量
比較例 12(q)	β , 25 部	3 部	9 部	1 部	0.2 部	②, 0.75	C, 3 部	残量
比較例 13(r)	α , 2 部	1.5 部	4.5 部	2 部	0.2 部	②, 0.75	D, 10 部	残量
比較例 14(s)	β , 12 部	13 部	39 部	1 部	0.2 部	②, 0.75	C, 3 部	残量
参考例 1(t)	α , 2 部	10 部	30 部	2 部	0.2 部	②, 0.75	A, 12 部	残量
参考例 2(u)	β , 12 部	3 部	9 部	1 部	0.2 部	②, 0.75	B, 3 部	残量

分散剤比率＝分散剤重量÷顔料重量とする。

【0036】

また、上記表 1 において、顔料種 $\alpha \sim \delta$ 、分散剤①～④およびエマルジョン A～D の処方は、以下のとおりである。

顔料種 α ：ピグメントレッド 122（大日本インキ社製、FASTOGEN SUPER MAGEN

TA RG)

顔料種 β : ピグメントブルー 15 : 3 (東洋インキ製造社製、LIONOL BLUE FG-7351)

顔料種 γ : ピグメントイエロー 138 (東洋インキ製造社製、LIONOLGEN YELLOW 1010)

顔料種 δ : ピグメントレッド 122 (クラリアント社製、HOTTAPERM RED EB02)

【0037】

【表 2】

分散剤名	種別
①	一般式 (1) の化合物 ($n=10$) 竹本油脂社製
②	一般式 (1) の化合物 ($n=40$) 竹本油脂社製
③	一般式 (1) の化合物 ($n=130$) 竹本油脂社製
④	一般式 (1) の化合物 ($n=80$) 竹本油脂社製

【0038】

【表 3】

エマルジョン名	種別	平均粒径 (nm)
A : AG-4000 (旭硝子社)	アクリル系	102
B : SF-150 (第一工業製薬社)	ウレタン系	87
C : SF-126 (第一工業製薬社)	ウレタン系	12
D : ROY-6312 (昭和高分子社)	ウレタン系	35

【0039】

上記インク (a) ~ (u) を EPSON 社製インクジェットプリンタ EM-930C の黒カートリッジに充填後、真空脱気し、EPSON 社製インクジェットプリンタ EM-930C で吐出安定性及び印字画像を X-rite 濃度計にて測定した。

その際、記録媒体として、ゼロックス社製 ; Xerox 4024 紙 (サイズ度 32 s、透気度 21 s) を用いた。

画像の鮮明性（彩度）とは、画像サンプルのベタ画像の測色を X r i t e 濃度計にて行ない、色度図上にプロットしたときの色度図上の原点からの距離を言う。より詳しくは色度図上の a 値、b 値について、

【0040】

【数1】

$$\sqrt{a^2 + b^2}$$

を言う。

【0041】

吐出安定性

吐出安定性については、印刷物を印刷した後、プリンタヘッドにキャップした状態でプリンタを 40℃の環境下で1ヶ月放置した。放置後のプリンタの吐出状態が初期の吐出状態に回復するか否かを下記のクリーニング動作回数によって評価した。

評価基準

○：1回の動作により回復した。

△：2回～3回の動作により回復した。

×：3回以上の動作によっても回復がみられなかった。

【0042】

インク保存性

各インクをポリエチレン容器に入れ密封し、70℃で3週間保存した後の粒径、表面張力、粘度を測定し初期物性との変化率により下記の様に評価した。

○：10%以内

△：30%以内

×：50%を超える

【0043】

【表 4】

実施例・ 比較例/ インク種	顔料粒子の D50(nm)	SD/D50 (-)	エマルジ ョン添加有無	画像の鮮明 性 (彩度)	表面張力 (mN/m)	粘度 (mPa・S)	吐出安定性	インク保存性
実施例 1(a)	35	0.30	無	46	31	6.4	○	○
実施例 2(b)	14	0.12	無	62	34	5.8	○	○
実施例 3(c)	52	0.24	無	54	37	5.5	○	○
実施例 4(d)	44	0.32	有	58	38	5.3	○	○
実施例 5(e)	34	0.26	有	62	32	7.8	○	○
比較例 1(f)	342	0.78	無	41	30	9.4	×	×
比較例 2(g)	96	0.44	無	54	31	8.5	△	△
比較例 3(h)	84	0.43	無	42	36	6.2	○	×
比較例 4(i)	99	0.42	無	41	32	7.4	△	△
比較例 5(j)	76	0.46	無	53	33	6.2	○	×
比較例 6(k)	88	0.40	無	52	30	6.4	△	○
比較例 7(l)	93	0.42	有	58	40	7.0	○	○
比較例 8(m)	67	0.38	有	56	31	8.4	×	×
比較例 9(n)	52	0.31	有	50	42	4.4	○	○
比較例 10(o)	35	0.30	有	40	32	11.2	×	×
比較例 11(p)	36	0.35	有	44	30	5.2	○	△
比較例 12(q)	46	0.38	有	52	38	12.1	×	×
比較例 13(r)	40	0.30	有	52	31	4.4	×	×
比較例 14(s)	55	0.34	有	54	39	9.8	△	×
参考例 1(t)	38	0.34	有	51	30	8.0	○	○
参考例 2(u)	52	0.40	有	52	38	5.5	○	△

【0044】

つぎに、上記表 4 の評価結果について検討する。

(1) 実施例 1～5 (インク a～e) では、実施例 1～3 ではエマルジョン無添加において、実施例 4～5 ではエマルジョン添加において、すべての評価において優れた結果が得られた。また、比較例 1～14 および参考例 1～2 のインクでは、少なくとも 1 つの評価において劣るものであった。

(2) 比較例 1～14 (インク f～s) について

比較例 1 (インク f) では彩度が低く、保存安定性も充分でない。この原因は

、分散剤無添加のためであると考えられる。

比較例 2（インク g）では彩度が低い。この原因は、分散剤添加量不足で、平均粒径が 1 0 0 n m 近辺で、分散剤の界面活性効果も少ないと考えられる。

比較例 3（インク h）では彩度が低く、保存安定性も充分でない。この原因は、分散剤添加量大であるため、インクの粘度が高すぎて機械的摩砕・分散による顔料の微粒化状態に何らかの影響を与え、またインクジェット方式での印字が困難になり、安定した印字画像を得られなくなると考えられる。

比較例 4（インク i）では彩度が低い。この原因は、一般式（1）の $n = 1 0$ という物質の分散剤を用いているため、顔料粒子が細かくなると考えられる。

比較例 5（インク j）では彩度が低く、保存安定性も充分でない。この原因は、一般式（1）の $n = 1 3 0$ という物質の分散剤を用いているため、顔料粒子が細かくなると考えられる。

比較例 6（インク k）では彩度が低い。この原因は、一般式（1）の $n = 4 0$ という物質の分散剤を用いていないため、顔料粒子が細かくなると考えられる。

比較例 7（インク l）では彩度が低い。この原因は、添加するエマルジョン粒子がウレタンを用いてないため、印字画像部の顔料粒子の乱反射防止の効果が小さく、かつ濃度均一な印字画像を提供できないと考えられる。

比較例 8（インク m）では彩度が低く、保存安定性も充分でない。この原因は、添加するエマルジョン粒子の D 5 0 が 5 0 n m 以上であるため、インクジェット用インク含有させた際の透明性、彩度の低下を招き、印字画像部のエマルジョン粒子が乱反射を起こし、画像彩度が低下かつ濃度不均一となることにも起因するものと考えられる。

比較例 9（インク n）では彩度が低い。この原因は、エマルジョン粒子の添加量が 1 重量% 以下であるため、エマルジョン粒子の乱反射防止効果が不十分であると考えられる。

比較例 1 0（インク o）では彩度が低く、保存安定性も充分でない。この原因は、エマルジョン粒子の添加量が 2 0 重量% 以上であるため、インクの粘度が高

すぎてインクジェット方式での印字が困難になり、安定した印字画像を得られなくなることに起因するものと考えられる。

比較例 11 (インク p) では彩度が低く、保存安定性も充分でない。この原因は、顔料の添加量が 1 重量%以下であるため、印字した際の着色力が不十分であることに起因するものと考えられる。

比較例 12 (インク q) では彩度が低く、保存安定性も充分でない。この原因は、顔料の添加量が 20 重量%以上であるため、インクの粘度が高すぎてインクジェット方式での印字が困難になり、安定した印字画像を得られなくなることに起因するものと考えられる。

比較例 13 (インク r) では彩度が低く、保存安定性も充分でない。この原因は、水溶性有機溶媒の添加量が 10 重量%以下であるため、水溶性有機溶媒の乱反射効果が不十分かつノズル乾燥後の目詰まりにより安定した印字画像を得られなくなることに起因するものと考えられる。

比較例 14 (インク s) では彩度が低い。この原因は、水溶性有機溶媒の添加量が 20 重量%以上であるため、インクの粘度が高すぎてインクジェット方式での印字が困難になり、安定した印字画像を得られなくなると考えられる。

【0045】

(3) 参考例 1～2 (インク t～u) について

参考例 1 (インク t) では彩度が低い。この原因は、添加するエマルジョン粒子がウレタンを用いてないため、印字画像部の顔料粒子の乱反射防止の効果が小さく、かつ濃度均一な印字画像を提供できないと考えられる。

参考例 2 (インク u) では彩度が低い。この原因は、添加するエマルジョン粒子の D50 が 50 nm 以上であるため、インクジェット用インク含有させた際の透明性、彩度の低下を招き、印字画像部のエマルジョン粒子が乱反射を起こし、画像彩度が低下かつ濃度不均一となると考えられる。

【0046】

【発明の効果】

以上、詳細かつ具体的な説明より明らかなように、本発明のインクジェット用インクは、画像の鮮明性 (彩度)、吐出安定性においても従来のものより優れる

ものである。また、保存安定性についても著しく改善される。さらに、本発明によれば、本発明の顔料インク組成物を適用するインクカートリッジ、インクジェットプリント装置および画像形成方法により、それぞれ、画像の鮮明性（彩度）に優れた画像形成物を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 画像の彩度（色調の鮮明性）、吐出安定性に優れた顔料系のインクジェット用インク（インクジェット用インク組成物）を提供すること。

【解決手段】 少なくとも水、水溶性有機溶剤、顔料及び分散剤を含み、顔料粒子の平均粒子径（D50）が100nm以下で、該顔料粒子の粒度分布における粒子径標準偏差が平均粒子径の1/2以下であることを特徴とするインクジェット用インク。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 1 4 7 7 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 7 4 7]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 5 月 1 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

氏 名

株式会社リコー